

Exhaust gas catalyst reactivation - by adding noble metal cpd to fuel
Patent Assignee: JOHNSON MATTHEY CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 48044618	A					197343	B
GB 1414622	A	19751119				197547	
JP 80038487	B	19801004				198044	

Priority Applications (Number Kind Date): GB 7212066 A (19720315); GB 7146488 A (19711006)

Abstract:

JP 48044618 A

A suspension or soln. of >=1 noble metal (cpd.) or noble metal alloy selected from Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt and Au is added to the fuel or lubricant to reactivate the catalyst for oxidn. of hydrocarbons and CO as well as redn. of N oxides. The additives are e.g. Pt(CH₃)₃(acac)₂ Ru(acac)₂, Ru₂(CO)a Ir(CO)4 2 etc. where acac is acetylacetone gp.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 987532

公開特許公報

⑪特開昭 48 44618

⑬公開日 昭48.(1973) 6.27

⑫特願昭 47-99958

⑭出願日 昭47.(1972)10. 6

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号 ⑮日本分類

6941 32	51 051
6502 32	51 E13
6689 41	13mA11

(2,000円) 特許料 (特許法第38条ただし書) の規定による特許出願

昭和47年10月6日 完

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称 内燃機関における触媒作用の改良方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住所 イギリス国、イーシー1ビー 1エーアー、ロンドン、ハトンガーデン、78

氏名 ジョン・ブランデン・ペイン

4. 特許出願人

住所 イギリス国、イーシー1ビー 1エーアー、ロンドン、ハトンガーデン、78

名称 ジョンソン・マッキー アンド カンパニー、リミテッド
代換者 ヘンリー・ロード・ブルッカー

国籍 イギリス国

5. 代理人

住所 東京都港区芝浦3丁目13番地 鈴光虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 明 祐
(外2名)

47 099953 方式 第一

明細書

1. 発明の名称

内燃機関における触媒作用の改良方法

2. 特許請求の範囲

1) 白金族金属、銀及び金の群から選定される少くとも1種の貴金属、貴金属化合物又は貴金属含有合金を、懸濁状態又は溶液状態で含む燃料及び/又は潤滑剤を内燃機関に供給することを特徴とする該内燃機関の運転方法。

2) 排気流中の炭化水素及び一酸化炭素の濃化用並びに/又は炭素酸化物の還元用の排気触媒を取り付けた内燃機関システムにおいて、白金族金属、銀及び金の群から選定される少くとも1種の貴金属、貴金属化合物又は貴金属含有合金の懸濁液又は溶液から成る添加剤組成物を該内燃機関に供給する燃料もしくは潤滑剤又は内燃機関からの排気流中に添加することを特徴とする該内燃機関システムの排気触媒の活性化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は内燃機関に係り、特に重大な大気汚染の問題を惹起する、内燃機関の排気ガス成分を効果的に減少させる方法及び手段に関する。

近年、四エチル鉛(PE(O₂)₄)、や四メチル鉛(Pt(O₂)₄)のような鉛化合物が内燃機関及びその他のピストン駆動燃焼機関用として精製石油燃料に添加されてきた。これらは燃料の燃焼特性を著しく改良する効果をもつ。すなわちかなり高価な精製を更にする必要なしに、燃料のオクタン値を上昇させる。かくして、低オクтанの燃料の使用が可能となつたのである。

内燃機関の排気中に存在する未燃焼及び部分燃焼された炭化水素、一酸化炭素並びに窒素酸化物は大気汚染の重大な問題を呈することがわかつてきた。また加鉛ガソリンを使用する結果、鉛又は鉛化合物の残渣が大気中に存在し、街の塵埃中の固形分として大きな健康障害を起すことが広く信じられている。特に、鉛が人体中に摂取又は吸収された場合に、この形態の鉛は中枢神経系統、特に子供の中枢神経系統の傷害及び悪作用をひき起

貴金属又は貴金属合金を懸濁状態又は溶液状態で含有する内燃機関用燃料及び/又は潤滑剤を包含する。

触媒被毒の問題は無鉛燃料を使用するという簡単な方策で確実に減少されるが、やはり (a) 加鉛燃料の併用ないし使用又は (b) 油井からの原油中にある或る量の鉛化合物の必然的な存在が、担持された白金族金属排気ガス精製体に対する大きな問題として残存する。

10 燃料中に元来ある鉛が極く少く存在するとしても、時間の経過に従って排気触媒が不活性点に被毒される累積効果を看過することは出来ない。かかる被毒現象の繰り返しは触媒交換コストを一列コストにとって受け入れ難い高い水準に引き上げる。

それ故に本発明の他の目的は被毒された排気触媒の比較的速い再生方法及び内燃機関又はその他のエンジンから大気中へ放出される汚染ガスを十分に減少させるに適応した 1 又はそれ以上の接触的有効量の貴金属及び/又は半金属を被毒された

すといわれている。

この排気ガスによる大気汚染の問題は、例えばセラミック製のヘニカム構造又はその他の有孔構造の担体とその担体に付着する白金属金属又は合金で構成され、炭化水素及び一酸化炭素の完全燃焼並びに煙素酸化物の削減及び水への還元効率を有する触媒をエンジンの排気口に配置することによって処理されることが期待される。

本発明の目的は内燃機関の運転を加鉛及び無鉛ガソリンで一層満足しうる方法で可能にすることにある。本発明の他の目的は内燃機関の運動効率を改良し、且つ、大気汚染を抑制するために用いられる排気触媒の耐久性を向上させることにある。

本発明の 1 旗様に従えば、内燃機関は、少くとも 1 種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を懸濁状態又は溶液状態で含有する燃料及び/又は潤滑剤を供給される。

本明細書にて使用される「貴金属」なる語は白金属、銀又は金に属する金属をいう。

本発明は、また少くとも 1 種の貴金属化合物、

(3)

又はその他の不活性な排気触媒又は排気触媒担体上に付着させる方法を提供することにある。

本発明の他の旗様に従えば、少くとも 1 種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を、懸濁状態又は溶液状態で含有する燃料及び/又は潤滑剤を燃焼機関に供給することから成る被毒された又はその他の不活性な前記燃焼機関の排気触媒の再生方法が提供される。

本明細書で「貴金属」とは、1 又はそれ以上のルテュウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウム、白金及び金をいう。

本発明の他の旗様に従えば、少くとも 1 種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金を、懸濁状態又は溶液状態で含む燃料及び/又は潤滑剤を燃焼機関に供給することから成る不活性な燃焼機関排気触媒担体を活性化する方法が提供される。

本発明の他の旗様に従えば、少くとも 1 種の貴金属化合物、貴金属又は貴金属合金の懸濁液又は溶液から成る燃焼機関用燃料もしくは潤滑剤又は排気ガス添加用の添加剤組成物が提供される。本

(4)

20

-74-

(5)

10

15

20

5

10

15

20

20

発明は、また、この添加剤を燃焼機関排気系統の触媒の上流及び燃焼室の下流の位置に注入することを包含する。この結合において、6% のシクロヘキサン塩化白金を含む 10% のベンゼンを用いて、良好な結果を得た。

ベンゼンの代りに 0% ~ 10% の脂肪族炭化水素混合物を含む特定の溶剤を用いても良好な結果が得られた。代表的な市販のかかる溶剤としてシエル社の SHELLSOL 及びニッソ社の SOLVASEO 100 がある。

白金塩（例えばシクロヘキサン塩化白金）を含む溶液の容積は、溶剤中に完全に浸漬された触媒担体材料自身に吸収される量の 90% が好ましく、担体に吸収された溶剤は大部分のガス通路に液体触媒が実質的に存在しなくなるまで掛とうされる。

白金族金属塩を含む溶液は冷時の触媒担体上にその溶液をエンジン始動直接排気管又は第 2 の排気用空気吸入口に注入することによって導入するのが好ましい。

選択される溶剤は中庸の揮発性のもの即ち、あ

まり揮発しやすくもなく、あまり高い沸点をもたないものとすべきである。

潤滑油又は燃料油に溶解する又はそれ以上の貴金属化合物を使用するのが好ましく、かかる好ましい化合物としては、ツアイゼ塩の酸化物のオレフィン炭化水素誘導体、エチレン塩化白金($\text{Pt}(\text{O}, \text{E}_6) \text{Cl}_2$)_nがあげられる。他のオレフィン炭化水素例えばステレン、インデン又はシクロヘキセンをこの化合物のエチレンと置換することもできる。本発明者等はシクロヘキセン誘導体、シクロヘキセン塩化白金($\text{Pt}(\text{O}, \text{E}_6) \text{Cl}_2$)_nの使用を推奨する。その他ブタジエン誘導体($\text{Pt}(\text{O}, \text{E}_6) \text{Cl}_2$)又はシクロブタン誘導体($\text{Pt}(\text{O}, \text{E}_6) \text{Cl}_2$)も可能である。

貴金属の有機金属化合物は、それらが燃料及び潤滑油中の炭化水素成分に全く可溶な場合に特に好適である。例えばトリメチル白金アセトニルアセトネート($\text{Pt}(\text{OEt}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO})_2$)、ルテニウムアセトニルアセトネートRu(OC_2H_5)₂、シクロペンタジエニルルテニウムRu(O_2H_5)₂がある。その他

(7)

るのが好ましい。白金-鉄、白金-コバルト、白金-ニッケル、白金-銅、パラジウム-ニッケル及びパラジウム-コバルトの好ましい比率については英國特許第1,132,111号(GB 279)に記載されている。その他の白金族金属類の好ましい比率については、英國特許第1,124,504号、同第1,016,058号、及び同第1,099,406号に記載されている。

本発明者等は、前述のどの形状で存在する場合でも、1種又はそれ以上の貴金属が内燃機関の過給に対し以下のような特長的效果をもつことを見出した。すなわち、

(a) 燃焼混合物中の微粉状金属の触媒効果によって、ガソリン/空気混合物の燃焼特性を改良する。大部分の貴金属化合物はもとの金属のままで微粉状される。なかには1又はそれ以上の金属酸化物が生成するが、これらもまた微粉状形態で酸化又は還元触媒効果が非常に高い(前述の各英国特許に記載されているよう)。

例 燃焼部(環状ピストン、シリンダー及び

特開昭48-44618 (3)
の適当な化合物は貴金属カルボニル類で、例えば
 $\text{Ru}(\text{O})_2$, $[\text{Ru}(\text{O})_2]_n$, $[\text{Rh}(\text{O})_2]_n$, $[\text{Ir}(\text{O})_2]_n$,
 $[\text{Rh}(\text{O})_2]_n$ 及び $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_n$ 及び $[\text{Ir}(\text{CO})_2]_n$ がある。

5 貵金属化合物を添加する代りに、貴金属を微粉
粒形状で潤滑油又は燃料油に添加することもでき
る。微粉粒状の貴金属類の混合物又は1もしくは
それ以上の貴金属を含む微粉粒状の貴金属合金を
用いることもできる。

10 1以上の中金属が存在する場合、すなわち貴金
属の混合物もしくは合金の微粉状懸液又は1以
上の貴金属を含む化合物溶液にて存在する場合に
は、貴金属の存在比を炭化水素酸化反応の触媒現
象に有利な特定の所定比にするのが好ましい。
15 リウム/白金混合物を使用する場合には、リウ
ムを1~50wt%, 更に最も多くは20~40wt%に
するのが良い。ルテニウム/白金の場合には、
5~75wt%のルテニウムを、ルテニウム/リウ
ム/白金混合物の場合には、5~55wt%のルテニ
ウム、1~20wt%のリウム及び残部の白金とす
20 (8)

点火プラグの表面に永久又は半永久的量の金属
酸化触媒を付着させ、それによりエンジンの過
給特性に有利な総合効果を発揮する。

(9) エンジンの排気出口に到達する酸化可能
5 大気汚染物の量を著しく減少させ、それによ
て排気用触媒の使用をより少量となし、また排氣
触媒による、過度未酸化物質の処理がより効果的
になる。

(10) 排気口の担持触媒の酸化能力を高い水準
10 に保持し、かつ排気ガス流に含まれる、新しい触
媒金属成分を担体に付着させることによって実際
に触媒の酸化能力を改良する。排気触媒の被毒は
非常に遅い速度となるのである。

15 1種又はそれ以上の貴金属は、それが前述の如
何なる形態について使用される場合にても、被毒
はその他の触媒によって被毒された担持触媒に対
して優れた再生効果をもつこと及び本発明方法は
別の場合に燃焼機関によって大気中に放出される
汚染ガスを効果的に減少させるのに使用される貴
金属触媒の接触的有効量を触媒担体に授与させる
20

(9)

ために用い得ることが見出された。排気口の担持触媒の酸化活性度は、その相体に柳原ガス流中の新しい触媒金属性成分を付着させることで改良される。

本発明に係る方法を定期的に使用することによって、排気触媒の被毒速度は大巾に減少される。

本発明は、また、少くとも1種の貴金属化合物貴金属又は貴金属合金の懸濁液又は溶液を、燃焼機間に供給される燃料及び／又は潤滑剤中に又は排気流中に定期的に導入することからなる燃焼機間の排気触媒を触媒活性状態に保持する方法を包含する。

次に本発明の他の類似は1種又はそれ以上の貴金属の懸濁液又は溶液を燃焼室及び排気系統の内部機面上に付着させた内燃機間及び排気系統から成る。

以下余白

6. 添附書類の目録

- | | |
|----------------|-----|
| (1) 請書副本 | 1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |
| (3) 委任状及び訳文 | 各1通 |
| (4) 前先権社明書及び訳文 | 各2通 |

5 但し、後先権証明書及び訳文は追って補充。

7. 前記以外の代理人

住所 東京都港区芝平町13番地 静光虎ノ門ビル
電話 504-0721
氏名 弁理士(7210) 西館和之

住所 同所

氏名 弁理士(7107) 山口昭之

10

15

20

61